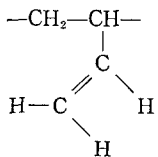
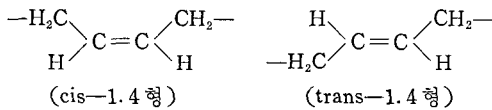


IR에 의한 polybutadiene의 micro structure.

金 錫 培※

1. 序 言

1,3 butadiene을 重合할 때 單量體(monomer)의 結合樣式에 따라 3種의 立體配向을 나타내고 있으며 polybutadiene의 物理的 性質은 그 主鎖中에 包含되어 있는 構造單位의 比率에 따라 크게 支配되는바 例컨데 cis-1,4 polybutadiene은 一般의으로 天然 고무(cis-1,4 polyisoprene)와 類似한 고무狀을 나타낸다.



(1.2 型 [Vinyl 型])

立體規則性 重合技術의 顯著한 發達에 따라 最近 cis-1.4 附加 單의 polybutadiene이 先進 各國에서 工業的으로 生産되고 있는 實情이다.

Polybutadiene의 主鎖中에 分布되어 있는 위의같은 micro 構造單位를 定量하는 데는 赤外線分光光度計(IR)를 使用하는 分光光度法이 有力하여 많은 研究者들에 依하여 研究되어져 왔다⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

그런데 IR法에서는 赤外線 spectrum의 幅이 spectrum에서 換算된 slit幅(spectral slit width)과 거의 같다는 事實은 銘記하여야겠는데 그 理由는 赤外線吸收의 強度가 測定裝置, 測定條件(分解時의 solubility parameter)에 따라 變化하고 文獻에 記載된 吸光係數를 無批判하게 그대로 轉用하는 例가 많기 때문이다. 또 그 對象이 polymer의 micro 構造이기 때문에 純碎한 構造單位를 갖는 標準物質의 購入이 거의 不可能하고 原理 및 試料調製法에도 單純한 混合物인 境遇와는 달리 많은 制限點이 있다.

赤外線吸收 spectrum에 依한 分析을 여러가지 方法으

※ 國立工業研究所 고무研究室

로 그 測定方法 및 條件等を 檢討하면서 6種의 cis-1.4 polybutadiene에 對하여 各種(5種) IR를 使用하여 polybutadiene의 micro 構造를 分析하는데 必要한 問題點에 關하여 文獻을 通하여 살펴보기로 한다.

2. IR의 原理

IR法도 通常 分光光度法의 境遇와 같이 Bouguer Beer의 法則을 基礎로 하고 있는 것으로 이 法則은 試料에 依해서 吸收된 吸光強度가 相當히 크지 않는 限 대체로 成立하는데 지금 光波長이 t 인 cell에 溶媒單을 넣었을때 透過光의 強度를 I_0 , 같은 cell에 濃度 C 인 溶液을 넣었을 때의 透過光의 強度를 I 라고 하면

$$D = \log \frac{I_0}{I} = K C t \dots \dots \dots (1)$$

로 表示된다. 여기서 D 는 吸光度이고 K 는 吸光係數다.

混合係에 있어서는 成分間에 特別히 강한 相互作用이 없는한 大部分이 各成分의 吸光度에는 加成性이 成立하므로 지금 n 個의 成分으로된 混合係에 對하여 波長이 λ_i , 光波長이 t_i 인 cell을 使用하여 測定한 吸光度 $D\lambda_i$ 는

$$D\lambda_i = \sum_{i=1}^n K_i C_i t_i \dots \dots \dots (2)$$

이 된다. 여기서 i 는 成分을 表示한다.

3成分系에서 各成分의 key band를 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 라고 하면

$$\left. \begin{array}{l}
 D\lambda_1 = K_{11}C_1t_1 + K_{12}C_2t_1 + K_{13}C_3t_1 \\
 D\lambda_2 = K_{21}C_1t_2 + K_{22}C_2t_2 + K_{23}C_3t_2 \\
 D\lambda_3 = K_{31}C_1t_3 + K_{32}C_2t_3 + K_{33}C_3t_3
 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

이 얻어진다.

이 連立方程式을 풀면 各成分의 濃度 C_1, C_2, C_3 가 求하여지고 또 K_{ij} 의 값은 單純한 混合物일 때는 各各의 純品에 對하여 光波長이 既知인 cell을 使用하여 濃度を 變化시키어 吸光度를 測定하고 直線關係가 얻어지면 그 勾配에서 求하여진다. 그러나 polybutadiene의 micro 構造分布의 分析에 使用할 純品을 얻기 어려

을 때는 이와 類似한 構造를 가진 同族體와 低分子化合物로 代用하고 group type analysis 方法을 適用하면 된다.

Polybutadiene의 cis-1.4, trans-1.4 및 1.2 構造의 分析을 目的으로 選擇된 key band는 二重結合으로된 炭素에 結合된 水素原자의 面外變角振動에 起因되므로 이들의 吸收는 一般적으로 二重結合을 하고 있는 炭素 원자에 結合된 다른 置換基의 種類에 따라 peak의 位置와 強度가 多少 變하는데 polybutadiene도 各 構造 單位의 分布狀態와 相對量에 따라 若干 變하는 것을 볼 수 있다.

Hampton⁽²⁾은 여러가지 低分子 olefin을 標準物質로 使用하여 key band로 10.35 μ , 11.0 μ 및 13.8 μ 를 얻었고 Binder⁽³⁾는 10.35 μ , 11.0 μ 및 14.70 μ 를 얻었다. Richardson⁽⁴⁾은 10.35 μ 와 11.0 μ 를 各各 trans-1.4와 1.2의 key band로서 測定하고 있으며 cis-1.4의 含量은 100%에서 위의 값을 뺀 것으로 求하였다.

以上の 方法은 어느 것이나 低分子 olefin을 標準物質로 하여 吸收係數를 求한 것이고 乳化重合, alkali金屬重合 또는 olefin 重合으로 된 polybutadiene의 構造 分析에 利用하여 왔다.

Silas⁽⁵⁾ 등은 cis-1.4 構造의 key band의 吸收係數로서 12.0~15.75 μ 인 넓은 吸收帶의 面積吸收率을 使用할 것을 提案한바 이 方法은 경험적이나마 良好한 結果를 얻고 있다. 特히 標準物質로서 立體規則性 重合으로 얻어진 높은 比率의 構造를 가진 polybutadiene을 使用하고 있다는 점이 前의 3사람보다도 進歩된 方法이다.

Morero⁽⁶⁾ 등은 標準物質로서 다시 純度 높은 立體規則性 重合體(polymer)를 使用한 key band로서 trans-1.4는 10.34 μ 를 1.2는 10.95~10.98 μ 사이에 있는 peak max.를 cis-1.4에는 13.50~13.65 μ 에 있는 peak max.를 取하는 方法을 提案하였다. 表 1에는 代表的인 分析方法的 key band와 그 吸收係數를 나타낸 것으로 各 方法은 相當히 다른 吸收係數를 使用하고 있는 것을 알 수 있다.

표 1. 各 分析方法的 吸收係數*1의 比較

	key band (μ)	10.35	10.95~10.98*1	13.50~13.65*2
Morero*4	cis-1.4	0.0909	0.0107	0.573
	trans-1.4	2.33	0	0
	1.2	0.0828	2.67	0.0231
Hampton	key band (μ)	10.34	11.0	13.8
	cis-1.4	0.058	0.037	0.551
	trans-1.4	2.542	0.055	0.007

	1.2	0.098	3.193	0.050
Silas	key band (μ)	10.34	11.0	12.0~15.75*2
	cis-1.4	0.0814	0.0351	0.187
	trans-1.4	2.46	0.0444	0.0159
	1.2	0.124	3.40	0.0859

註: ※1. 單位는 $g^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$

※2. peak max.에서의 吸收係數

※3. 面積吸收率 $\log(S_{oda}/S_{ida})$

※4. 原報記載의 吸收係數를 1계단 小數點 位置가 작으므로 修正하였다.

標準物質로서 純度 높은 各 構造의 polybutadiene을 使用하고 있는 點으로서 Morero⁽⁶⁾ 등의 方法이 가장 優秀하다고 생각된다.

以下の 分析은 Morero 法에 따라 Morero의 吸收係數에 따라 行하여진 分析值를 나타내거져 한다.

3. Morero 分析方法的 概要

3.1. 試料의 調製

polymer 中에 있는 不純物과 gel 分을 除去하기 위하여 polymer를 精製할 必要가 있다.

Morero는 benzene 또는 toluene을 使用하여 0.5~1.0%인 polymer 용액을 200 mesh의 stainless 金綱으로 濾過하고 그 濾液을 凍結 乾燥 또는 methanol을 과잉으로 加하여 얻은 沈殿 polymer를 室溫으로 減壓乾燥하였다. 油展고무는 暗所에서 24時間 acetone으로 抽出하고 그 不溶分을 使用하였다.

polybutadiene의 micro 構造가 分子量의 分布狀態와 긴밀하다는 것이 Natta 등에 依하여 報告되어 있으므로 分析에 使用하는 試料은 精製에 依하여 低分子量의 過量消滅이 없도록 함이 必要하다.

IR 測定用에 使用하는 溶劑는 市販 特級 二黃化炭素(CS₂)를 鹽化칼슘으로 乾燥 蒸留하여 使用하였다. 溶液濃度는 使用하는 cell의 두께, cis-1.4의 含量 %에 依하여도 다르나 透過率에서 30~80%의 key band의 吸收가 나타나도록 했다. 勿論 操作中에 溶液濃度가 變化하지 않도록 注意해야 하는 것은 당연한 일이다.

3.2. 測定方法

Cell은 NaCl 固定 cell로 두께가 0.5mm 및 1.0mm의 것을 使用하고 reference 側에는 可變 cell이나 pair cell을 使用하였다. 各 key band의 吸收度는 兩 側 cell에 溶媒만을 넣었을 때의 吸收度를 I_0 라 하고 試料側에 溶液, reference 만을 넣었을 때의 吸收

도를 I 라 하고 求하였다. cis-1.4의 key band는 Cis-1.4含量%가 낮을 경우 低液數則에 若干 移動하는 경향을 나타내나 어느 때이건 吸光度는 吸收의 peak位置를 測定하였다.

Cis-1.4 polybutadiene의 典型的인 赤外 spectrum은 그림 1에 나타낸다.

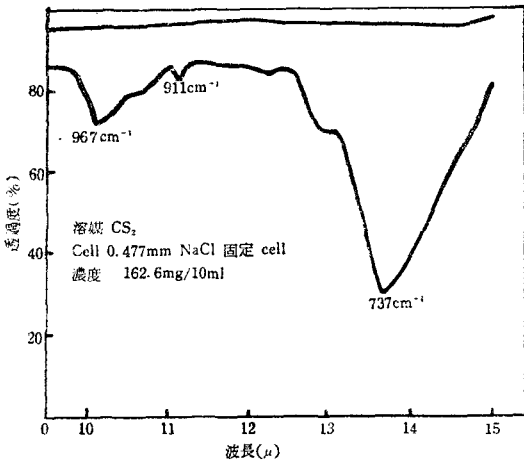


그림 1. cis-1.4 polybutadiene의 IR spectrum.

3.3. 計算方法

표 1의 Merero의 吸光係數를 使用하여 直接 cis-1.4, trans-1.4 및 1.2의 %를 求할 수 있도록 式을 變換하면 다음과 같다.

$$C = (0.17455 \cdot D_C - 0.00151 \cdot D_V) \times 10^2 / l$$

$$V = (0.03746 \cdot D_V - 0.00070 \cdot D_C) \times 10^2 / l$$

$$T = (0.04292 \cdot D_T - 0.00129 \cdot D_V - 0.00454 \cdot D_C) \times 10^2 / l$$

다만 $D_T = D_{10.34} \dots 10.34 \mu$ 의 吸光度.

$D_V = D_{10.95 \sim 10.98} \dots 10.95 \sim 10.98 \mu$ 사이의 peak 吸光度.

$D_C = D_{10.50 \sim 13.65} \dots 10.50 \sim 13.65 \mu$ 사이의 peak

吸光度

l 는 cell의 길이(cm)

P 는 polymer(mg/10ml)

cis-1.4% = $C/P \times 100$

trans-1.4% = $T/P \times 100$

1.2% = $V/P \times 100$ 이 된다.

4. 裝置 및 操作에 의한 誤差

前述한 바와같이 IR法으로 物質을 定量分析할 경우 定하여진 吸光係數가 어느 分光器에도 適應되고 一般 操作方法으로 使用한 結果가 全部 一致한다는 것은 保證할 수 없으나 Perkin-Elmer 21型 赤外分光器에 依하

여 求해진 Merero의 吸光係數와 다른 裝置 및 操作方法으로 얻은 分析值가 어느 程度로 差異가 있는가는 分析值를 評價할 때 必要할 것이다. 그래서 赤外分光器를 5種을 使用하여 裝置 및 操作條件에 따른 分析值의 變化를 調査해 보면 赤外分光器는 Perkin-Elmer 21型 2台(P.E.-21 및 P.E. 21'), 日本分光製인 DS-402G 回折格子赤外分光器 및 IR-S(簡易型)과 日立製 EPI-S(簡易型)을 使用한 것으로 又先 同一裝置로서 操作條件만을 變化시켰을 때는 表 2에 나타낸 바와 같이 分析值에는 거의 差異가 없지만 分光器를 바꾸었을 때의 分析值의 差異는 各 分光器의 一般定量條件으로 測定하여 表 3에 나타낸 바와같이 cis-1.4含有率이 높은 試料로 分光器에 依한 差異를 볼 수 있다.

또한 total found%도 分光器의 分解能(S.P)의 大小에 關係가 있으며 Morero等의 分光係數를 使用했을 때 回折格子型分光器와 같은 高分解能의 迷兒가 거의 없

표 2. 操作條件에 따른 分析值의 變化

操作條件	A	B	C	D	E	F
Speed (sec/100cm ⁻¹)	19.6	25.9	30.4	63.5	94.6	185.2
Suppression	6	6	4	4	2	0
Gain	5	5	5	5	5	5
Response	1	1	1	1	1	1
Resolution	3	3	3	3	3	3
cis-1.4	95.3	95.6	95.8	96.0	95.6	95.6
micro構造						
trans-1.4	2.5	2.4	2.5	2.2	2.4	2.5
(%) 1.2	2.2	1.9	1.7	1.8	2.0	1.9
total found	108.2	109.1	107.9	107.4	109.0	108.8

註: 分光器 DS-402G,

試料 BS#3225

표 3. 各 裝置에 依한 同一-polybutadiene의 分析

	IR-S ^{a)}	DS-402G ^{a)}	PE-21 ^{a)}	PE-21 ^{b)}	EPI-S ^{b)}
Resolution			3	984	960
Gain	5	5	51/2	5	4
Speed(sec/100cm ⁻¹)	46.3	30.4	40.0 (sec/μ)	59.0 (sec/μ)	45.0
Suppression			4	2	2
Response			1	1	1
Slit Opening					
1000cm ⁻¹	800	90	10μ222	10μ167.0	400
900cm ⁻¹	936	122	11μ266	11μ196.5	500
800cm ⁻¹	1716	153	12μ329	12μ230.0	700
700cm ⁻¹	3310	180	13μ420	13μ288.5	1100
			14μ539	14μ386.5	
			15μ1110	15μ626.5	

micro 構造 (%)	cis-1.4	97.3	95.8	96.1	95.2	96.0
	1.2	1.1	1.7	1.8	2.2	1.7
	trans-1.4	1.6	2.5	2.1	2.7	2.3
	total found	98.5	107.9	105.8	102.8	97.6

註: 試料 BS#3225 a) JSR 測定 b) BS 測定

는 것은 100%를 若干 上廻하고 簡易型分光器로서는 오히려 下廻함을 알 수 있다.

分光器의 種類에 따라서 그 差異가 어떠한 傾向으로 나타나는가를 살펴보면 cis-1.4를 많이 함유한 시료 6種을 4種의 分光器로서 測定한 결과를 表 4에 나타내었는데 分析値가 分散된 原因으로서는 分光器에 의한 것, 測定者에 의한 것, 測定條件(器具 및 溶液)에 의한 것 등으로 생각할 수 있다.

그러나 P.E-21 및 IR-S의 測定値가 P.E-21' 및 EPI-S의 測定値보다 cis-1.4 含有量이 많아지게 되는 경향이 보이므로 分散의 가장 큰 원인은 測定條件과 測定者의 相違에 있다고 말할 수도 있다. 또한 簡易型 分光器는 一般의 所以로 cis-1.4가 若干 많은 경향도 볼

표 4. 各 裝置에 의한 各種 polymer의 分析値

試 料	分光器	cis-1.4	1.2	trans- 1.4	total found	備考
BS#3182	PE-21 ^(b)	96.0	1.6	2.4	101.6	
	EPI-S ^(b)	95.8	1.8	2.4	100.7	
	PE-21 ^(a)	96.7	1.5	2.0	104.8	
	IR-S ^(a)	97.0	1.5	1.5	98.4	
Ameripol CB	PE-21'	95.8	2.1	2.2	98.5	
	EPI-S	96.1	1.7	2.2	91.0	
	PE-21	95.7	2.2	2.3	116.7	
	IR-S	96.0	2.0	2.0	111.2	
Cis-4	PE-21'	92.6	4.8	2.7	100.2	
	EPI-S	92.5	4.7	2.8	95.7	
	PE-21	93.4	4.4	2.2	106.2	
	IR-S	93.9	4.2	1.9	100.3	
Cisdene	PE-21'	91.5	4.9	3.6	98.1	
	EPI-S	91.7	4.7	3.6	95.2	
	PE-21	92.5	4.4	3.1	106.2	
	IR-S	92.7	4.3	3.0	100.2	
polymer Co	PE-21'	91.3	6.0	2.7	99.8	
	EPI-S	91.4	5.9	2.6	95.9	
	PE-21	93.4	4.4	2.2	104.8	
	IR-S	92.6	5.6	1.8	101.8	
Budene 501	PE-21'	85.2	6.1	8.7	101.2	
	EPI-S	84.9	6.0	9.2	95.8	

註: a) JSR 測定, b) BS 測定

수 있다.

5. 不純物의 影響

試料中에 包含되는 不純物로서는 老化防止劑(主로 phenyl-β-naphthylamine=PBNA)와 silicon grease로서 老化防止劑가 完全히 除去된 試料는 gel化 되기 쉽고 測定을 困難하게 하며 이들 不純物이 分析値에 미치는 影響에 對해서는 表 5에 나타낸 것과 같이 PBNA를 混合하던 cis-1.4 含有率이 增加하는 경향을 나타내나 少量의 混入으로는 거의 無觀할 程度임을 알 수 있고 또 silicon grease에 對하여서도 少量의 混入으로는 커다란 影響이 없음을 알 수 있다.

市販 polymer中에 包含되어 있는 PBNA의 量은 보통 1~1.5% 程度이므로 gel分이 없을 때는 精製하지 않고 그대로 使用하여도 分析値에는 큰 影響은 없는 것이다.

표 5. 不純物이 分析値에 미치는 影響

PBNA (%)	cis-1.4	trans- 1.4	1.2	total found
0	96.7	1.9	1.5	100.6
1	96.6	1.9	1.5	101.4
2	96.6	2.0	1.4	100.8
3	96.9	1.9	1.3	104.0
5	96.8	1.9	1.4	104.0
10	97.2	1.6	1.2	115.9

Silicon grease(%)	cis-1.4	trans-1.4	1.2
0	92.6	2.6	4.8
2.06	92.6	2.7	4.7
4.26	92.4	2.7	4.8
6.59	92.1	3.1	4.8
9.09	91.8	3.2	5.0

6. 簡易 Morero 法

精密한 分析을 行할 때는 Morero 등이 行한 것과 같은 操作條件으로 行할 必要가 있으나 裝置 및 操作條件이 다를 때는 Morero와 같은 順序로 各 吸光係數를 補正할 必要가 있다.

지금까지 例로 간단하게 分析을 行할려면 다음과 같은 方法으로 行하여도 充分한 分析値가 얻어질 수 있다.

于先 試料를 精製하지 않고 그대로 二黃化炭素溶液에 용해 하고 測定 cell은 NaCl 固定 cell로 0.5~1mm인 比較的 두께가 均一한 것을 使用되 試料 쪽이 약간 두꺼운 것으로 使用한다.

分光器의 操作은 一般條件으로 하며 特別히 scan